DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Vierzehnter Jahrgang | 12. November 1926 | Heft 46

Hysteresis-Messungen

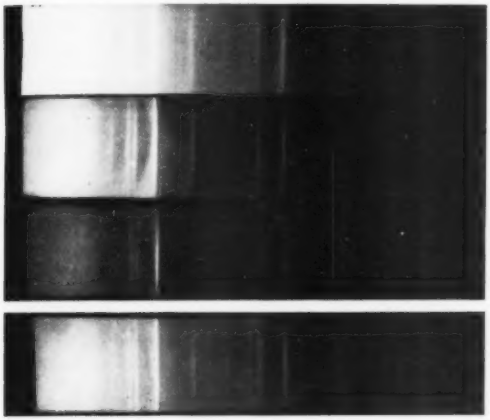
als Werkzeug zur Ermittlung der Feinstruktur ferromagnetischer Verbindungen.

Von Oskar Baudisch und Lars A. Welo, New York.

(Aus dem Rockefeller-Institut für medizinische Forschung.)

Die im folgenden näher zu beschreibenden Resultate unserer Untersuchungen sind eine Fortsetzung jener Arbeiten, welche wir vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift (13, 749. 1925) unter dem Titel: „Chemische und physikalische Studien zum Mineral-, insbesondere zum Eisenstoffwechsel" veröffentlicht haben. Wir haben unter Benützung der Röntgenographie und von magnetischen Messungen an einfachen Eisensalzen bewiesen, daß der *räumliche* Aufbau anorganischer Moleküle und Krystalle unter Umständen funktionell mit biologischen Vorgängen verknüpft sein kann. Da ferner das Altern anorganischer krystallinischer Stoffe in den meisten Fällen von feinbaulichen Wandlungen begleitet ist, so erhält auch in diesem Zusammenhang der Alterungsvorgang direkte biologische Bedeutung.

Durch unsere Untersuchungen mit künstlich hergestelltem Magnetit wurde der direkte Beweis erbracht, daß einfaches Eisenoxyd, Fe_2O_3, je nach der Herstellungsart in zwei stereoisomeren Formen erhalten werden kann, welche sich sowohl physikalisch als auch chemisch und biologisch scharf unterscheiden. Das eine Eisenoxyd, welches wir als aktives bezeichneten, ist aus Mikrobausteinen von kubischer Atomanordnung aufgebaut, während das sog. inaktive Eisenoxyd rhomboedrisch krystallisiert. Durch unsere Versuche wurde zum erstenmal ein Mittel an die Hand gegeben, den räumlichen Aufbau ganz einfach zusammengesetzter Verbindungen im Zusammenhang mit der katalytischen Oberflächenwirkung seiner Krystallflächen systematisch zu studieren. Wir haben schon früher darauf hingewiesen, daß die Topographie der Krystalloberflächen funktionell mit der Feinstruktur der Krystalle und mit ihrer katalytischen und biokatalytischen Wirkung verknüpft zu sein scheint.



a) Nach Leforts Methode

b) Nach Habers Methode

c) Nach Baudisch und Welos Methode

d) Nach einer neuen Methode mit Hilfe von Stickoxyd.

Tafel I. Röntgenspektrogramme von Magnetiten verschiedener Herstellungsart.

Wir haben ferner bei unseren Versuchen mit den auf verschiedenen Wegen hergestellten Magnetiten gefunden, daß ihre katalytischen und biokatalytischen Wirkungen feine Unterschiede zeigen. Gerade die biokatalytischen Reaktionen sind außerordentlich empfindlich und streng selektiv, weshalb sie zum Studium feinbaulicher Wandlungen sehr geeignet erscheinen. Unser Interesse wurzelte nun darin, die Magnetite feinbaulich zu studieren, um schließlich — nach erworbener Kenntnis ihrer Krystallstruktur — Rückschlüsse auf den Mechanismus der katalytischen Wirkung machen zu können. Eine vergleichende röntgenographische Untersuchung ergab, daß ihre Mikrobausteine im gleichen System — nämlich kubisch — krystallisieren, und daß ihre Röntgenspektrogramme nur durch die verschiedene Schärfe der Linien und nicht durch ihre Stellung verschieden sind (s. Tafel 1). Die Röntgenographie ließ uns somit in diesem Falle im Stich, und wir

mußten nach anderen Methoden suchen, die physikalischen, chemischen und biologischen Unterschiede der Magnetite wissenschaftlich exakt und quantitativ zu beweisen und zu erklären.

Bezüglich der Eigenschaften der auf verschiedenen Wegen hergestellten Magnetite fällt am meisten der chemische Unterschied der nach der Methode von LEFORT im Vergleich zu den nach den anderen erwähnten Methoden hergestellten Magnetite auf. Der LEFORTsche besitzt ein auffallend großes Autoxydationsvermögen, weshalb sein Oxydulgehalt meistens viel geringere Werte ergibt (s. Tabelle) als theoretisch zu erwarten ist. Wir machten für diese Tatsache anfangs nur die Größe der Krystalle (große Oberfäche) verantwortlich und suchten unsere Annahme mikroskopisch oder ultramikroskopisch zu begründen. Der LEFORTsche, autoxydable Magnetit sollte natürlich aus viel kleineren Krystallen bestehen als die beiden anderen, welche chemisch resistenter sind. Die Untersuchungen gaben keinen Aufschluß. Die Krystalle sind submikroskopisch, und was man ultramikroskopisch sieht, sind kleine Klümpchen, zusammengesetzt aus einer Unzahl von Krystallen, was die Bildung einer außerordentlich porösen Masse zur Folge hat. Bevor die Röntgenographie bekannt war, suchte man natürlich das unterschiedliche physikalische wie auch chemische Verhalten der auf verschiedenen Wegen hergestellten Magnetite rein chemisch zu erklären. Vor allem wurde das Verhältnis von zweiwertigem zu dreiwertigem Eisen, welches bekanntlich sehr variabel ist, und somit die wechselnde basische Natur der Magnetite als maßgebend für ihr unterschiedliches Verhalten angesehen.

Wir konnten zeigen, daß man Magnetit durch Oxydation mit Sauerstoff bei 220—330° vollkommen in Eisenoxyd, Fe_2O_3, verwandeln kann, ohne daß seine ferromagnetische Natur oder seine katalytische Kraft wesentlich geändert wird.

Diese Beobachtung führte uns zu einem genaueren magnetischen Studium künstlicher Magnetite, über welches hier berichtet werden soll.

Erhitzt man künstlich hergestelltes ferromagnetisches Eisenoxyd, Fe_2O_3, auf 550°, so verwandelt es sich in ein paramagnetisches Produkt, ohne daß an der Bruttoformel etwas geändert wird; feinbaulich erfolgt dabei die früher genau beschriebene Umwandlung von kubischen Molekülkrystallen in rhomboedrische. Der Prozeß verläuft ganz anders, wenn der Magnetit in *Abwesenheit von Sauerstoff* erhitzt wird. Selbst Temperaturen bis 800° haben dem Magnetit nichts an, denn weder röntgenographisch noch magnetisch läßt sich eine Einwirkung oder Veränderung erkennen. Dieser Versuch beweist, daß durch den Eintritt von Sauerstoff in das Magnetitmolekül bei 220—330° eine feinbauliche Wandlung vor sich gegangen sein muß, welche einen Einfluß auf das gesamte Stabilitätsvermögen der Eisen-Sauerstoffverbindung ausgeübt hat. Röntgenographisch macht sich diese geringe feinbauliche Veränderung jedoch nicht bemerkbar, denn die Röntgenogramme vor und nach der Oxydation weisen keine Unterschiede auf. Als wir das Leitungsvermögen für den Magnetismus, die Permeabilität, in einem wechselnden magnetischen Felde quantitativ bestimmten, zeigte es sich deutlich, daß durch die Oxydation des LEFORTschen Magnetits eine geringe Verschiebung des Permeabilitätsmaximums stattgefunden hat. Die Verschiebung von 85 zu 65 Gauss, also um 20 Gauss, war nicht bedeutend, sie konnte jedoch regelmäßig beobachtet werden. Als wir die gleichen Versuche mit dem HABERschen Magnetit ausführten, ergab sich eine Verschiebung von 250 zu 195, also um 55 Gauss. Wie ließen sich diese, vom magnetischen Standpunkt aus wichtigen experimentellen Befunde im Zusammenhang mit der Atomstruktur der Magnetite und der daraus gebildeten Eisenoxyde erklären? Man konnte vielleicht die hypothetische Annahme machen, daß durch den Eintritt von Sauerstoffatomen in das Raumgitter des Magnetits, infolge der Verdrängung von Eisen- und Sauerstoffatomen aus ihrer ursprünglichen Lage, aus dem primär gespannten System ein sekundär gespanntes entstanden sei. Mit dieser Spannungsänderung hängt vielleicht die erwähnte Verschiebung des Permeabilitätsmaximums zusammen, was gleichbedeutend mit einer Veränderung der Hysteresis ist. Die Spannung in den Magnetitkrystallen ist also durch die Oxydation gestiegen. Die Bildung von ferromagnetischem Fe_2O_3 aus Magnetit durch Oxydation, *ohne Änderung der submikroskopischen Krystallstruktur*, läßt sich ungezwungen mit der Annahme erklären, daß im Gitter des Magnetits noch Raum für hinzutretende Sauerstoffatome ist. Die folgenden Zahlen stützen diese Annahme: Der kleinste Atomradius, welcher bisher in metallischem Eisen und einfachen Eisenverbindungen, z. B. Pyrit, beobachtet wurde, beträgt beiläufig 1,25 Å. Die durchschnittliche Größe des Radius für Eisen wird gewöhnlich mit 1,45 Å, für Sauerstoff mit 0,65 Å angenommen. Der für das Sauerstoffatom verfügbare Raum ist somit nur klein, und die beim Eintritt in das Gitter auftretenden Spannungen erscheinen als logische Folge. Die Spannung überschreitet aber nicht den Stabilitätspunkt, und erst durch Erhöhung der Temperatur auf 550° findet infolge der leichteren Beweglichkeit der Atome eine Umlagerung in die stabilere Krystallform statt. Das Eisenoxyd nimmt die gewöhnliche Hämatitstruktur an.

Diese Versuche sind ein direkter Hinweis, daß sich chemisch bedingte Verlagerung von Bestandteilen eines Krystallraumgitters einer ferromagnetischen Verbindung magnetisch äußert. Das Permeabilitätsmaximum wird verschoben oder, was gleichbedeutend ist, die Hysteresis der Verbindung wird geändert.

Wir hatten schon früher festgestellt, daß die verschiedenen Magnetite (LEFORTS, HABERS, B. und W.'s) eine verschiedene Stellung ihres Permeabilitätsmaximums besitzen (Fig. 1); die inter-

essanten magnetischen Veränderungen, die bei der Oxydation von Magnetiten auftreten, veranlaßten uns nun, die Hysteresis der nach verschiedenen Methoden hergestellten Magnetite einem gründlicheren Studium zu unterwerfen. Was uns die Röntgenographie versagte, konnte uns vielleicht die Hysteresismessung verraten. Optische Methoden, wie sie z. B. RINNE bei seinen Untersuchungen optisch anormaler Topase angewandt hat, um Atomverlagerungen nachzuweisen, konnten wir natürlich in unserem Falle nicht anwenden. In unsere Untersuchungen kam auf Grund der erwähnten experimentellen Beobachtungen ein

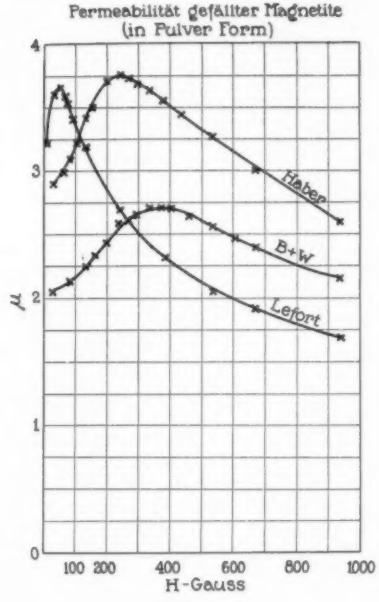


Fig. 1.

neuer führender Gedanke: „Nicht die Größe der Magnetitkrystalle ist in erster Linie maßgebend für ihr unterschiedliches magnetisches Verhalten, sondern die ‚Güte' der Krystalle." Ehe wir auf diesen Gedanken näher eingehen, wollen wir die Herstellungsart der einzelnen Magnetite und ihre Eigenschaften näher beschreiben:

LEFORTS: 281 g $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 10\,H_2O$ und 134 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ werden in je 750 ccm und 500 ccm Wasser gelöst und hierauf die vereinigten klaren Lösungen unter kräftigem Rühren in überschüssige kochende Natronlauge (250 g NaOH in 3200 ccm H_2O) einfließen gelassen. Das Ganze bleibt nun über eine Stunde im lebhaften Kochen. Nach dem Erkalten scheidet sich allmählich ein schwarzer Niederschlag ab, der durch Zentrifugieren getrennt und auch auf diesem Wege so lange gewaschen wird, bis die ursprüngliche alkalische Reaktion vollkommen verschwunden ist. Dieser Punkt äußert sich auch durch Bildung kolloidaler Lösungen des Magnetits mit dem Waschwasser. Im Vakuumexsiccator getrocknet, hinterbleibt ein braunschwarzes Pulver mit wechselndem Gehalt an zweiwertigem Eisen.

HABERS: 21 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ löst man in 220 g Wasser und kocht nach Zugabe von 22 g 20% Ammoniak. In die siedende Lösung trägt man 2,55 g Salpeter, in möglichst wenig Wasser gelöst, langsam ein und läßt das Ganze etwa eine Viertelstunde in kräftigem Sieden. Das schwarze Produkt senkt sich schnell zu Boden und kann entweder durch Dekantieren oder mit der Zentrifuge von anhaftenden Verunreinigungen frei gewaschen werden.

B. und W.'s: 26 g NaOH und 20 g KNO_3 werden in 5 l Wasser gelöst. In diese Lösung läßt man eine solche von 90 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ in 500 ccm Wasser unter kräftigem Umrühren einfließen. Durch öfteres Umgießen wird das anfangs grünlichgraue Ferrohydrat unter Aufnahme von Sauerstoff schwarz gefärbt. Beim Stehen senkt sich der Magnetit nach und nach zu Boden. Man zentrifugiert und digeriert hierauf das von Natronlauge freie Produkt mit 50% Essigsäure. Daraufhin wäscht man so lange, bis das Waschwasser neutral reagiert.

Der LEFORTsche Magnetit nimmt, was die Herstellung anbelangt, eine Ausnahmestellung ein. Seine Bildung und Ausfällung erfolgt aus den in heiße Natronlauge eingetragenen Ferro- und Ferrisalzen fast momentan. Das einmal gebildete Produkt ist unter den gegebenen Bedingungen beständig, d. h. es ist keine Veränderung der Krystallfeinstruktur durch Alterungserscheinung zu erwarten. Anders liegen diesbezüglich die Verhältnisse beim HABERschen und bei B. und W.s Magnetit. Hier wird zunächst nur Ferrohydrat gefällt, welches unter Aufnahme von Sauerstoff teilweise zur Ferriverbindung oxydiert wird, worauf unter primärer Bildung mehrkerniger Komplexsalze schließlich Magnetit entsteht. Das anfangs gelatinös ausfallende Ferrohydrat hat Zeit zum Altern, die Eisen- und Sauerstoffatome zusammen mit Wassermolekülen haben Zeit, perfekte Krystalle zu bilden.

Es stand uns ein großer Elektromagnet zur Verfügung, und es war auffallend, wie leicht es war, HABERS oder B. und W.s Magnetit aus dem Reaktionsgemisch über die Wasseroberfläche herauszuziehen und an Stelle der Zentrifuge den Elektromagneten als Hilfsmittel bei dem Waschprozeß zu verwerten. LEFORTS Magnetit konnte auf diesem Wege nicht gereinigt werden, da sich der gleiche Elektromagnet als viel zu schwach erwies, um die Teilchen an der Becherglaswand festzuhalten. Trotzdem besitzt, wie die Zahlen in der Tabelle beweisen, LEFORTS Magnetit eine größere Permeabilität als die beiden anderen. Der Unterschied zwischen LEFORTS Magnetit und HABERS ist ähnlich dem Unterschied von frisch

gefälltem, weißem und von, in Abwesenheit von Sauerstoff, gealtertem Ferrohydrat. Über die Vorgänge beim Altern von Ferrohydrat soll später berichtet werden. LEFORTS Magnetit ähnelt beim Trocknen einer Gallerte. Er kriecht zusammen und springt unter Bildung muscheliger Stücke.

In der folgenden Tabelle haben wir die Daten zusammengestellt, welche wir bisher ermittelt haben:

	Magnetit		
	Leforts	Habers	B. u. W.s
Prozent FeO	16,9	26,9	26,7
% Verunreinigungen (hauptsächlich okkludierte Sulfate)	0,7	0,1	2,0
Maximale Permeabilität (für eine Packungsdichte von 1,32 $\frac{g}{cm^3}$	3,4	2,8	2,6
Maximale Permeabilität als Funktion des Magnetfeldes von	50—85	250—300	300
Mikrobaustein (Molekül-Krystall)	kubisch	kubisch	kubisch
Charakter der Spektrallinien	diffus	scharf	scharf
Absorption von Wasser in %	27,0	2,1	1,9
Absorption von Sauerstoff in Bouillon $\frac{cm^3}{\text{Gramm-Stunden}}$	0,0044	0,0019	—
Blutprobe: Oxydation von Benzidin mit H_2O_2 in Gegenwart von	gut	mittelmäßig	—
Oxydation von Guajac-Harz in Gegenwart von	stark	stark	—
Bact. lepisepticum, Wachstum in Bouillon in Gegenwart von	gut	mittelmäßig	—

Aus der Tabelle ist klar zu ersehen, daß die drei, nach verschiedenen Methoden hergestellten Magnetite, verschiedene physikalische, chemische und biologische Eigenschaften besitzen. Diese Verhältnisse näher zu studieren und die Wesensverschiedenheit dieser chemisch nahezu gleichartig zusammengesetzten Verbindungen wissenschaftlich zu erfassen, ist zweifellos von großer Bedeutung für bestimmte Vorgänge des Mineralstoffwechsels. Wollen wir das biologische Verhalten *krystallinischer*, anorganischer Verbindungen kennenlernen, so müssen wir vor allem ihre Stereochemie studieren. Außer der Stereochemie der festen Stoffe ist zweifellos auch die räumliche Atomanordnung der in Wasser *gelösten* Moleküle von größter biologischer Bedeutung. Wir wissen heute auf Grund der Röntgenanalyse, daß die Substanzen in allen Aggregatzuständen eine chemisch konstitutionelle Einheitlichkeit zeigen. Es existieren bekanntlich enge Zusammenhänge zwischen Krystall- und Molekülbau, und in Anbetracht dieser Tatsache sind alle mit *krystallinischen* Stoffen gefundenen Resultate bezüglich ihres physikalischen, chemischen und biologischen Verhaltens auch bedeutungsvoll für in Wasser *gelöste* Verbindungen.

In der modernen Forschung der tieferen Kenntnis des Aufbaues krystallinischer Stoffe liefert die Krystallforschung — und besonders die röntgenographische Untersuchung — ein äußerst zuverlässiges Bild der räumlichen Atomanordnung. Bei unseren früher erwähnten ferro- und paramagnetischen Eisenoxyden, Fe_2O_3, gaben die Röntgenogramme ein klares Bild und eine einfache Aufklärung ihrer katalytischen Verschiedenheit. Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, versagt diese Methode bei den Magnetiten verschiedener Herstellung. Die Röntgenogramme weisen aber Unterschiede, was die Schärfe der Spektrallinien anbetrifft, auf. Die Linien des LEFORTschen Magnetits sind diffus (s. Tafel 1). Wir glaubten anfangs, daß das einzig und allein mit der außerordentlich geringen Größe der Krystalle zusammenhängt. Sowohl Herstellungsart, Wasserabsorption als auch das katalytische Verhalten und die leichtere chemische Angreifbarkeit weisen darauf hin, daß die durchschnittliche Größe der Krystalle des LEFORTschen Magnetits bedeutend geringer ist als die der beiden anderen Magnetite.

Außer der Größe der Krystalle spielt aber noch ihre „Güte" eine bedeutende Rolle, worüber im folgenden berichtet wird. Die „Güte" der Krystalle hat mit dem mehr oder weniger perfekten Raumgitter bzw. mit Unregelmäßigkeiten in den Raumgitterebenen zu tun und die diffusen Linien des LEFORTschen Magnetits sind höchstwahrscheinlich viel eher eine Folge dieser Unregelmäßigkeiten als eine Folge ihrer geringen Größe.

Wie wir bereits anfangs angedeutet haben, sind wir durch die Verschiebung des Permeabilitätsmaximums bzw. durch Hysteresisänderungen, welche sich bei der Oxydation von Magnetit einstellen, darauf aufmerksam geworden, daß uns Hysteresismessungen vielleicht einen tieferen Einblick in feinbauliche Wandlungen gewähren müßten als sonstige Methoden. Aus diesem Grunde haben wir genaue Hysteresismessungen der auf verschiedenen Wegen hergestellten Magnetite angestellt, über welche wir im folgenden berichten werden:

Für die Messungen verwandten wir außer den drei früher erwähnten Magnetiten auch noch einen, nach der folgenden Methode hergestellten Magnetit: In kochende 20% Natronlauge, welche außerdem noch 40 g KNO_3 gelöst enthält, wird eine konzentrierte Ferrosulfatlösung eingetragen und das Ganze zwei Stunden im Kochen erhalten. Der ausgeschiedene schwarze Magnetit (B. und W.s Magnetit, heiße Methode) wird vollkommen von Natronlauge befreit, mit 50% Essigsäure und Wasser gewaschen und dann bei 100° getrocknet. Der auf diese Weise hergestellte Magnetit zeigt ein Permeabilitätsmaximum bei 400 Gauss. Er

wurde deshalb für die weiteren Messungen verwendet, um einen extremen Fall großer Hysteresis demonstrieren zu können.

Die experimentellen Ergebnisse unserer Hysteresismessungen lassen sich am einfachsten aus den Fig. 2, 3 und 4 ersehen. Die Hysteresisschleifen wurden nur insoweit ausgeführt, als zur Bestimmung der Remanenz und der Koerzitivkraft notwendig war. Die Fläche innerhalb einer ganzen Hysteresisschleife ist annähernd jener Fläche

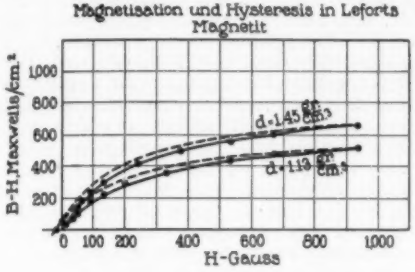


Fig. 2.

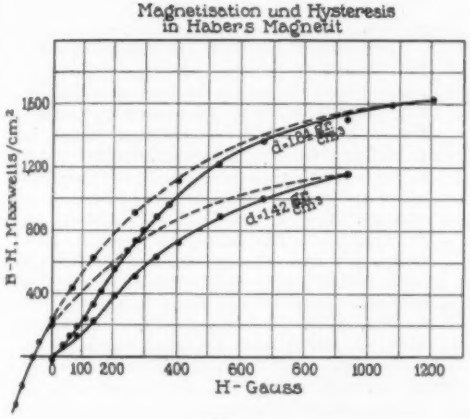


Fig. 3.

proportional, welche von der Magnetisierungskurve und dem ersten Viertel der Schleife gebildet wird. Wir bestimmten den Flächeninhalt mit dem Planimeter. Vergleichen wir die Flächen von LEFORTS, HABERS und B. und W.s Magnetit, so ergeben sich Durchschnittszahlen von 1, 5 und 7.

Was die Unterschiede in der Remanenz und in der Koerzitivkraft der einzelnen Magnetite anbelangt, so beträgt die erstere für LEFORTS, HABERS und B. und W.s je 8, 18 und 34%, während die Durchschnittswerte der dazugehörigen Koerzitivkraft 14, 67 und 149 Gauss betragen.

Wie wir bereits anfangs erwähnt haben, glauben wir nicht, daß die großen Unterschiede magnetischer Natur einzig und allein der verschiedenen *Größe* der Krystalle zuzuschreiben sind. Wir glauben vielmehr, daß die *„Güte"* der Krystalle eine wichtige Rolle spielt, d. h., daß Raumgitter Anomalien (Atomverlagerungen oder Atomdeformationen) die magnetischen Momente der Elektronen beeinflussen. Man konnte erwarten, daß durch Glühen Atomrücklagerungen eintreten, ähnlich wie dies RINNE beim Glühen von optisch anormalem Topas beobachtet hat. Durch die in der Glühhitze bedeutend größere Bewegung der Atome wird diesen Gelegenheit gegeben, labile oder anormale Stellungen in stabile umzutauschen und Spannungen auszugleichen. Bestehen nun in der Tat im LEFORTschen Magnetit größere Spannungen als im HABERschen und beruht der Unterschied der erwähnten magnetischen Anomalien auf diesen Spannungsdifferenzen, so konnte man erwarten, daß durch Glühen der Krystalle ein Ausgleich stattfinden würde. Die *geglühten* Magnetite sollten, was Permeabilität und

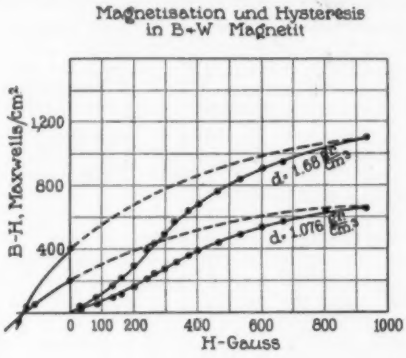


Fig. 4.

Koerzitivkraft anbelangt, wenigstens annähernd gleiche Zahlen aufweisen. Das Experiment bestätigte unsere Annahme vollkommen. Glüht man LEFORTschen Magnetit und bestimmt mit diesem Produkt das Permeabilitätsmaximum, so ergibt sich die überraschende Tatsache, daß eine Verschiebung von 80 zu 250 Gauss stattfindet. Der unter vollkommen gleichen Verhältnissen behandelte HABERsche Magnetit ergibt dagegen nur eine ganz geringe Verschiebung des Maximums. Beim LEFORTschen geht die Koerzitivkraft von 30 zu 95 Gauss über. Aus der Fig. 5 lassen sich diese Verhältnisse klar ersehen. LEFORTS und HABERS Magnetit gleichen einander fast vollkommen nach erfolgtem Glühen.

Man wird vielleicht einwenden, daß dieser Befund noch kein vollkommener Beweis dafür ist, daß nicht die Größe, sondern die „Güte" der Krystalle für unsere magnetischen Befunde verantwortlich zu machen ist. Die viel kleineren LEFORTschen Krystalle könnten ja durch den Glühprozeß gewachsen sein, wodurch schließlich die durchschnittliche Krystallgröße der beiden

Magnetite gleichen Wert erhalten hat. Wäre das in der Tat der Fall, dann sollten nach dem Glühen beide Magnetite die gleiche Gesamtoberfläche haben und somit auch das gleiche Wasserabsorptionsvermögen aufweisen. Das ist aber nicht der Fall. Während LEFORTS Magnetit nach dem Glühen immer noch 9,6% Wasser absorbiert, beträgt die Absorption nur 2% beim HABERschen.

Ein weiterer Beweis, daß Hysteresis und „Güte" der Krystalle funktionell miteinander verknüpft zu sein scheinen, ist der folgende Versuch: Wir reduzierten unsere Magnetite mit Wasserstoff bei 1000° zu Eisen und bestimmten die Hysteresis der erhaltenen Eisensorten. Die Koerzitivkraft, d. h. die Kraft, mit welcher der erworbene Magnetismus zurückbehalten wird, beträgt in allen

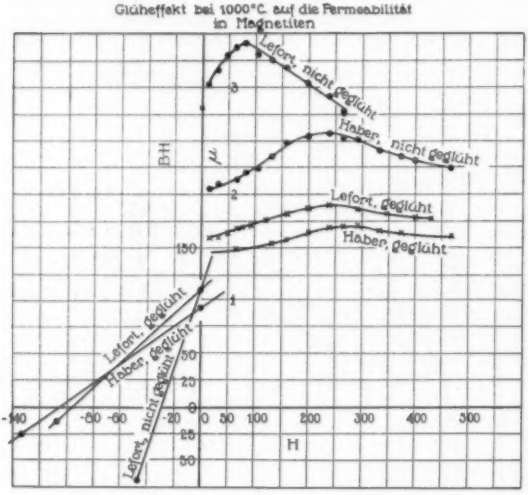


Fig. 5.

Fällen 20 und 19 Gauss. Wie wir sehen, sind die vor der Reduktion bestehenden großen Differenzen der Koerzitivkraft verschwunden. Das würde heißen — wenn wir die Größe der Krystalle als maßgebend für ihre Koerzitivkraft ansehen —, daß die durch den Reduktionsprozeß gebildeten Eisenkrystalle der drei erwähnten Magnetite nun die gleiche durchschnittliche Größe besitzen. Diese Annahme ist sehr unwahrscheinlich, weil alle drei Magnetitarten, was Reduktion, Temperatur und Zeit anbetrifft, gleich behandelt wurden, somit allen drei Krystallarten in gleichem Maße Gelegenheit zum Wachsen gegeben war.

Außer der Größe und „Güte" der Krystalle müssen wir noch den Einfluß geringer Mengen von Fremdstoffen, welche z. B. als Verunreinigungen den Ausgangsmaterialien beigemengt sind, ins Auge fassen. Um Kaliumnitrat bei der Oxydation auszuschließen, stellten wir uns Magnetit auf einem neuen Wege dar. Frisch gefälltes Ferrohydrat wird in vollkommener Abwesenheit von Sauerstoff bei Zimmertemperatur mit Stickoxyd (NO) behandelt. Das schneeweiße $Fe(OH)_2$ verwandelt sich unter Reduktion des Stickoxyds rasch zu schwarzem Magnetit. Das Röntgenogramm (s. Tafel 1), welches scharfe Linien aufweist, unterscheidet sich sonst nicht von den anderen Magnetiten. Der neue Stickoxyd-Magnetit gleicht, was seine magnetischen und sonstigen physikalischen Eigenschaften anbelangt, dem HABERschen Magnetit. Die früher gemachte Annahme, daß höchstwahrscheinlich ein Alterungsprozeß des frisch gefällten Ferrohydrats die „Güte" der Magnetitkrystalle beeinflußt, gilt auch hier. Das frisch gefällte Ferrohydrat wirkt reduzierend auf das Stickoxyd, wobei gleichzeitig ein Teil des Eisens zur Ferristufe oxydiert wird. Eisenoxydul- und Eisenoxydhydrat wirken nun unter Bildung mehrkerniger Komplexsalze aufeinander ein, welche weiter in Magnetit $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ umgewandelt werden. Während dieser Zeit kann eine gute Ausbildung des Magnetitgitters erfolgen, und man darf annehmen, daß deshalb der Stickoxyd-Magnetit dem HABERschen und B. und W.s. und nicht dem LEFORTschen Magnetit gleicht.

Aus diesen wenigen Versuchen läßt sich auf jeden Fall bisher so viel ersehen, daß geringe Verunreinigungen keinen entscheidenden Einfluß auf die Resultate unserer magnetischen Messungen haben können. Damit ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß unter Umständen sehr geringe Mengen Fremdstoffe einen großen Einfluß diesbezüglich ausüben können. Solche Verhältnisse bestehen bekanntlich, was die katalytische Kraft anbelangt, bei den Magnetiten, welche bei der HABERschen Ammoniaksynthese verwendet werden. Ganz geringe Mengen von Fremdstoffen, z. B. Aluminiumoxyd, beeinflussen hier den Katalysator außerordentlich.

Es ist, soviel wir wissen, bisher kein systematisches Studium begonnen worden, ob zwischen den katalytischen Eigenschaften der Magnetite, der „Größe" und „Güte" ihrer Krystalle und ihrem magnetischen Verhalten, funktionelle Beziehungen bestehen. Die Magnetite sind für ein derartiges Studium sehr geeignet, da, wie aus unseren Ausführungen hervorgeht, tatsächlich direkte Beziehungen zwischen der „Größe" und „Güte" der Krystalle und ihrer Remanenz und Koerzitivkraft vorhanden sind. Es wäre zweifellos theoretisch und evtl. auch praktisch von Interesse, ob Fremdstoffe — wie z. B. Aluminiumoxyd — Atomverlagerungen bedingen können, ähnlich wie sie RINNE zufolge Atomsubstitution bei isomorphen Mischungen beobachtet hat.

Es scheint ein unmittelbarer Zusammenhang zu bestehen zwischen den hier beschriebenen Versuchen und neueren Arbeiten über die ferromagnetischen Eigenschaften von Einkrystallen und Poly-

krystallen aus reinem Eisen, so z. B. ein offensichtlicher Parallelismus in den Ergebnissen der Versuche über die Veränderung der Hysterese durch Wärmebehandlung. Auch aus diesen Eisenversuchen wird gefolgert, daß die *Güte* der Ausbildung *sehr kleiner* Krystallbereiche für die magnetischen Konstanten — und bezeichnenderweise gerade für Permeabilität und Hysterese — maßgeblich ist. So scheint auch hier die magnetische Untersuchung ein Werkzeug zur Ermittlung feinbaulicher Strukturänderungen darzustellen, welche sich in Bereichen abspielen, die klein sind gegenüber den der Röntgenstrahlanalyse zugänglichen Dimensionen.

Je besser wir über feinbauliche Wandlungen orientiert sind, um so tiefer werden wir in die geheimnisvollen Beziehungen, welche zwischen Atomarchitektur, Oberflächenwirkung und biologischen Vorgängen bestehen, eindringen können.

„Organisatoren" bei regenerativen Prozessen.

Von WILHELM GOETSCH, München.

Es ist wohl kein Zufall, daß in einer Zeitepoche, die überall neu organisierende Kräfte erstrebt, auch in der Biologie der Begriff des „Organisators" aufgetaucht ist: in der Entwicklungsmechanik, deren Begründer, WILHELM ROUX, kürzlich gestorben ist (1). In diesem speziellen Teil der Gesamtbiologie stehen bekanntlich Probleme zur Diskussion, wie aus den indifferenten Elementen des Eis ein neuer Organismus wird. Bei der Erforschung der Kräfte, welche den fertigen Frosch oder Molch entstehen lassen, machte H. SPEMANN (2) die Entdeckung, daß gewisse Teile des jungen Keimes frühzeitig in der Entwicklung voraus sind und, wenn sie ein bestimmtes Stadium erreicht haben, die Fähigkeit besitzen, das noch nicht differenzierte Material in ihrem Sinne zu beeinflussen. Und zwar nicht nur dann, wenn sie sich in normaler Lage befinden, sondern auch an allen möglichen Stellen, in die man sie verpflanzt. So erregt beispielsweise ein Stück aus der oberen Urmundlippe einer jungen Molch-Gastrula eine sekundäre Embryonalanlage auch in einem artfremden Keim, wobei nicht nur das Material des eingepflanzten Keimes weiterwächst, sondern auch Zellen des Wirtes weitgehend zum Aufbau herangezogen werden. Solche Keimteile, die andere indifferentere Elemente in ihrem Sinne bestimmen und mithin auf sie organisatorisch wirken, nannte SPEMANN *Organisatoren*.

Erscheinungen, welche an derartige Organisatoren erinnern, lassen sich nun nicht nur bei den ontogenetischen Prozessen feststellen, bei denen aus dem Ei sich der fertige Organismus entwickelt, sondern auch bei der ungeschlechtlichen Vermehrungsweise und den Vorgängen der Regeneration; sie sind dort manchmal bereits früher aufgefallen und als Vegetations- oder Direktionspunkte oder -zentren bezeichnet worden (3). Wieweit solche Erscheinungen mit den ontogenetischen Organisatoren in Parallele zu setzen sind, und wieweit sich infolge der veränderten Verhältnisse Abweichungen ergeben, soll hier an der Hand von neuen Versuchen wiedergegeben werden, die an den klassischen Objekten der Regeneration, den Süßwasserpolypen, den Amphibien und den Strudelwürmern ausgeführt worden sind.

Die Knospen der Süßwasserpolypen (Hydra, Pelmatohydra, Chlorohydra), die dort der ungeschlechtlichen Fortpflanzung dienen, entsprechen am meisten dem Begriff des Organisators. Setzt man sie durch Schädigung des Muttertieres anderen Bedingungen aus, so entwickeln sie sich trotzdem weiter; sie beginnen dann die verbleibenden Reste des mütterlichen Körpers umzuorganisieren und sich einzuverleiben, was ihnen auch bei den weniger hoch differenzierten Teilen gelingt. In früheren Arbeiten habe ich bereits einige derartige Experimente dargestellt (3a), bei denen alles Material des alten Tieres in die Knospe einbezogen wird, mit Ausnahme des besonderen Zwecken angepaßten Stielteiles, der noch lange Zeit funktionsfähig bleibt.

Auch bei Transplantationen beweisen sie ihre Kraft, anderes Material in ihrem Sinne zu beeinflussen. Wird z. B. in die Nähe einer wachsenden Knospe ein Stück eines anderen Tieres eingepflanzt, das zur genaueren Kenntlichmachung durch symbiontische Algen grün gefärbt ist (4), so wird dies fremde Stück mit in die Knospe einbezogen. Man kann daraus schließen, daß der Einfluß der wachsenden Knospe ziemlich weit in den mütterlichen Körper hineinreicht und dort sein Aufbaumaterial entnimmt. Besonders schön zeigt sich dieser Einfluß, wenn man junge Knospenspitzen an irgendeiner Stelle eines anderen Tieres einsetzt. In Fig. 1 ist dies dadurch geschehen, daß ein kleiner Streifen einer hellbraunen Hydra mit ganz junger Knospe in die Mitte einer dunkelgrünen eingepflanzt worden ist, und zwar an eine Stelle, die etwas oberhalb der gewöhnlichen Knospungszone liegt.

In Fig. 1*a* sehen wir den Zustand, in dem sich der zusammengesetzte Organismus unmittelbar nach der Operation befindet: das dunkle Tier wurde in der Mitte auseinandergeschnitten, von dem hellen der die Knospe enthaltene Teil herausgenommen, und diese 3 Teile sind auf ein durchgestecktes Haar aufgereiht, das die Verwachsung in richtiger Lage gewährleisten soll. Nach einigen Stunden ist meist eine Verklebung eingetreten, während die eigentliche Verwachsung nach ein bis 2 Tagen erreicht ist (Fig. 1*b*). Die junge Knospe wird durch die Transplantation in keiner Weise gestört, sie wächst vielmehr weiter, wie dies Fig. 1*c* zeigt. Hier machen wir aber schon die Bemerkung, daß nicht nur der helle Streifen von der Knospenbildung betroffen ist; vielmehr wird von den dunklen Bezirken Material herangeholt, und zwar

immer mehr, je größer das junge Tier wird (1 *d*). Schließlich bestehen ganze Streifen der Knospe aus andersartigem Material; dies hindert aber nicht, daß sie sich völlig ausbildet und zuletzt ablöst (1 *e*). Unter ihr, in normaler Lage, tritt dann eine neue Knospungszone auf.

An den letzten Bildern kann man infolge der Versuchsanordnung förmlich ablesen, wieweit der Einfluß der Knospe reicht: oberhalb und unterhalb mußte er sich weiter erstrecken als der eingesetzte helle Streifen, da dieser nicht nur ganz einbezogen wurde, sondern sogar noch Teile darüber und darunter; seitlich bis über die Mittellinie des Muttertieres hinaus, denn dort bleibt der helle Streifen nur an den entgegengesetzten Partien völlig unberührt. Man versteht jetzt, daß durch derartige Zugkräfte die der Knospenbildung gegenüberliegende Seite ausgebuchtet werden kann (5),

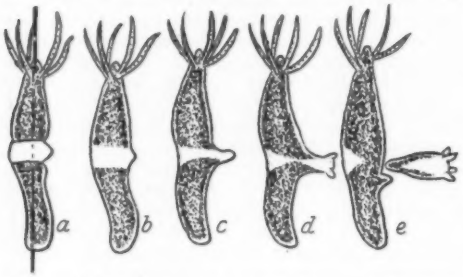


Fig. 1 *a*: Einsetzung eines hellen (braunen) Streifens mit Knospe in die Mitte einer dunklen (durch Algen grün gefärbten) Hydra attenuata.
Fig. 1 *b*: Verwachsung vollendet.
Fig. 1 *c* und *d*: Knospe wächst weiter und zieht dunkles Material an sich.
Fig. 1 *e*: Knospe löst sich los.

was bei materialärmeren Tieren noch deutlicher in Erscheinung tritt als bei der Hydra in Fig. 1, die infolge der Transplantation eher zuviel Reservestoffe besitzt.

Die durch solche Versuche deutlich abgrenzbare Einflußsphäre eines „Organisators" ist analog den elektrischen und anderen Kraftfeldern als Wirkungs- oder Organisationsfeld zu bezeichnen, ein Ausdruck, der ebenfalls von SPEMANN geprägt wurde, dem dabei die doppelte Analogie mit einem Kraftfeld und mit dem Wirkungsbereich menschlicher Organisatoren vorschwebte (2 a).

Versucht man in ähnlicher Weise wie bei den Knospen auch bei regenerativen Prozessen bestimmte Einflußzonen festzustellen, so macht man die Erfahrung, daß dies bei frühen Regenerationsstadien nicht gelingt. Vielmehr werden Stücke, die in der Größe einer jungen Knospe entsprechen, bei der Transplantation vom Wirt in Anspruch genommen und verbraucht, ohne selbständige Entwicklung durchmachen zu können. Erst wenn diese Prozesse eine Zeitlang ungestört in Tätigkeit waren, verhält sich ein Regenerat ebenso wie eine Knospe. Es muß demnach erst eine bestimmte Entwicklungshöhe erreicht worden sein, damit eine organisatorische Wirkung erzielt werden kann (6).

Sehr schön läßt sich der Einfluß höherer Differenzierung auf undifferenziertere Massen bei den Versuchen demonstrieren, die zur Umkehrung der Polarität führen sollten.

Im allgemeinen sucht der Organismus die polare Einstellung seiner Teile unbedingt zu wahren; auch wenn er außerordentlich regenerationsfähig ist, entsteht nach Verlust eines Hinterendes oder einer vorderen Partie nur das Verlorengegangene und nichts anderes, und bei Transplantationen werden die eingesetzten Teile nach Möglichkeit so verlagert, daß sie sich der normalen Polarität einordnen. Schneidet man beispielsweise 2 Polypen die Vorderenden ab und fügt sie mit ihren Wundflächen zusammen, so kann auch bei einer solchen ungewöhnlichen Verbindung eine Verwachsung erzielt werden (Fig. 2 *a* und *b*). Das auf diese Weise eingeklemmte Bildungsmaterial muß sich bei seinen Versuchen zur Betätigung an der Verwachsungsstelle stauen, und so entsteht dort ein gemeinsamer Vegetationspunkt, der aus hellem und dunklem Material besteht (2 *c*, 2 *d*). Wie die wachsende Knospe wirkt dann dieser Vegetationspunkt organisatorisch: Das gesamte Material ordnet sich ihm unter, indem die hinteren Teile sich immer mehr zusammenlegen, und durch ihre Verwachsung wird dann ein einheitlicher Organismus hergestellt. Nur der Stielteil mit der Fußscheibe widerstrebt auch hier infolge höherer Differenzierung der Einordnung.

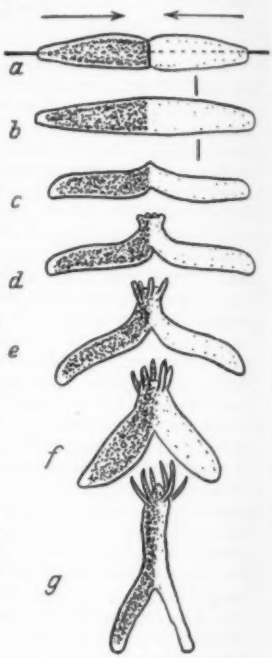


Fig. 2 *a*: Vereinigung zweier Unterenden in antipolarer Lage; *b*: Verwachsung vollkommen; *c*: und *d*: Ausbildung eines gemeinsamen „Vegetationspunktes", der schließlich alle übrigen Teile bis auf den speziellen Funktionen angepaßten Fuß „umorganisiert".

Die regulierenden Kräfte wirkten demnach so, daß keine Änderung der Polarität einzutreten brauchte: ähnlich wie bei der Knospenbildung wurde eine senkrechte Achsenstellung eingenom-

men, welche es den Materialien ermöglichte, ohne polare Umstellung einzuströmen.

Anders wird es, wenn wir nach Verwachsung der beiden Hinterenden in der Art der Fig. 2 *a* einen Schnitt so legen (Fig. 2 *b* rechts), daß von dem einen Teil nur noch ein kleines Stück übrigbleibt. Dann entstehen in diesem unter Umkehrung der polaren Verhältnisse Tentakeln an einer Schnittfläche, die normalerweise ein Hinterende zu bilden hätte.

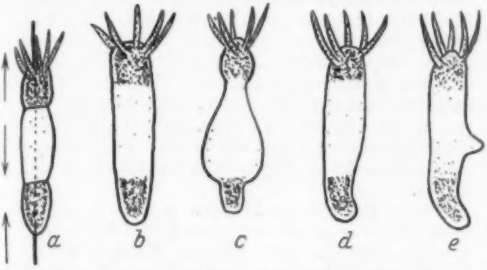


Fig. 3: Polaritäts-Umkehr eines eingesetzten hellen Mittelstückes. Nach Vereinigung (*a*, *b*) ist zunächst die umgekehrte Stellung des Mittelstückes erkennbar (*c*). Später wird vollkommene Einheitlichkeit hergestellt (*d*), mit Knospung (*e*).

Zur Erklärung solcher auffallender Erscheinungen konnte angenommen werden, daß durch das kleine, antipolar aufgesetzte Stück Material von dem größeren hindurchgewandert sei. Da bei diesen neuen Versuchen aber verschieden gefärbte Individuen verwandt wurden, hätte eine Materialverschiebung sichtbar werden müssen. Auch die Annahme, daß die größere Masse irgendwie die kleinere überstimmt, ist durch weitere Versuche unhaltbar geworden.

Schneidet man einer Hydra die obere und die untere Region ab und setzt an die Stelle eines Kopfes den Fuß und an die Stelle eines Fußes den Kopf eines anderen Tieres an (Fig. 3 *a*), so findet auch hier eine allmähliche Umkehrung des eingeklemmten Mittelstückes statt, obwohl die Massenverhältnisse ungefähr gleich sind.

Entscheidende Resultate lieferten aber die Experimente, die der Fig. 4 zugrunde liegen. Ein intaktes Stielende, das in seiner Eigenschaft als Anheftungsorgan höher differenziert ist, und infolgedessen selbst keinen Kopf mehr bilden kann, wurde mit umgekehrter Polarität an die Stelle eines Tentakelkranzes eingesetzt (4 *a*). War die Verheilung erfolgt, so zerschnitt ich das ganze System in 2 Hälften. Die Hälfte, welche eine ungestörte Polarität besaß, entwickelt in der normalen Zeit von 3—5 Tagen einen neuen Tentakelkranz; die andere, in Fig. 4 *c* allein aufgezeichnete Hälfte bekam erst alle möglichen Aussackungen und Wülste, ehe regenerative Prozesse zu beobachten waren. Nach 7—10 Tagen bildete aber auch sie Tentakel aus: an der Stelle nämlich, an der man einen Stiel erwartet hätte (Fig. 4 *f*, *g*).

Auch bei diesen Versuchen war niemals eine Durchsetzung der Teile bemerkbar, gleichgültig ob man einen grünen Stiel auf ein braunes Mittelstück aufsetzte wie in Fig. 4 oder umgekehrt.

Ein kleines hochspezialisiertes Fußteilchen, das selbst nicht entwicklungsfähig ist, vermag demnach weit größere Massen umzuorganisieren und ihnen seine Entwicklungsrichtung aufzuzwingen; und da, wie andere Versuche zeigten, auch der Tentakelkranz ähnliche Kräfte besitzt, müssen wir derartig umorganisierende Wirkungen hochspezialisierter Teile auch bei den anderen Polaritätsumkehrungen annehmen; nicht die undifferenzierte Masse, sondern die höhere Organisation siegt.

„Umstimmungen" bei Regeneraten, die eigentlich zu etwas anderem bestimmt waren, sind neuerdings auch bei den Amphibien geglückt, nachdem es einige Zeit so aussah, als ob es dort nur herkunftsgemäße Entwicklung gäbe. Bildete sich doch beispielsweise eine junge Beinknospe auch dann zu einer Extremität aus, wenn man sie in die Augenhöhle einsetzte. Einer der letzten Versuche, bei dem die Umstimmung erfolgte, ist so schlagend, daß er allein angeführt zu werden braucht.

P. WEISS schnitt einem jungen Molch die Schwanzspitze ab. Als sich dort eine Regenerationsknospe gebildet hatte, wurde sie abgeschnitten und in die Körperwand eingepflanzt. Die Einfügung geschah nicht an die Stelle eines herausgenommenen Beines selbst, um den Einwand zu entkräften, daß vielleicht von der Wunde aus regeneratives Beingewebe eingewachsen wäre, sondern unmittelbar neben die vordere Extremität (7). Im günstigsten Fall heilte sie dort ein und lieferte einen Vorderfuß. Diese Entstehung einer Extremitätenbildung aus Schwanzmaterial illustriert wohl am besten das, was mit dem Ausdruck Wirkungs- oder Organisationsfeld gemeint ist: ein Bein wurde das noch nicht differenzierte Gewebe deshalb, weil es in das Feld eines anderen Beines geriet.

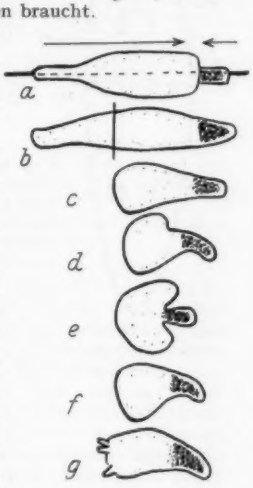


Fig. 4: Polaritäts-Umkehr durch eingesetzten Fuß. (S. Text.)

Bei dem dritten Objekt regenerativer Forschung, das seine Unsterblichkeit unter des Messers Schneide mit vielen Experimenten bezahlen muß, sind die Untersuchungen über Organisationszentren und -felder ebenfalls in Fluß gekommen: nachdem wir die Möglichkeit erfolgreicher Transplantation ausprobiert hatten, untersuchte H. GEB-

HARDT auf meine Veranlassung an den *Planarien* die Determination der Regenerate genauer (8).

Die Methode besteht bei den Planarien darin, daß zuerst an einem Versuchstier eine Wunde gesetzt wird, an dem die regenerativen Prozesse entweder einen Kopf oder einen Schwanz zu bilden versuchen, je nachdem ein vorderes oder ein hinteres Ende weggenommen wurde. Solche sog. Kopf- oder Schwanzknospen werden auf den verschiedensten Altersstufen abgeschnitten und in ein experimentell erzeugtes Loch eines anderen Tieres, die Unterlage, eingesetzt. Darüber gedecktes Seidenpapier und kleine Blei- und Glasstückchen pressen das Transplantat dann fest. Die Einheilung erfolgte in ungefähr 30% der Fälle und lieferte damit Resultate, wie sie sonst bei Planarienregenerationen nicht zu erreichen sind.

Je nach dem Alter der Knospen und der Körperregion, der sie entnommen oder in die sie eingesetzt wurden, zeigten sich ganz bestimmte Verhältnisse. Kopf- und Schwanzknospen, bei denen sich die Regeneration länger als 2—3 Tage ungestört auswirken konnte, ergaben in allen Körperregionen das, wozu sie bestimmt waren, d. h. Köpfe und Schwänze. Sie waren dem-

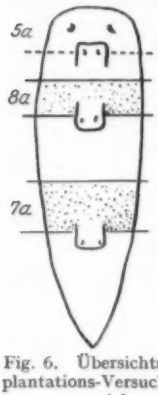


Fig. 5. „Heteromorphose" bei Planaria lugubris: Ein unmittelbar hinter den Augen abgeschnittenes Vorderende (vergl. Fig. 6 bei 5*a*) hat einen nach hinten gerichteten Kopf mit kleinen Augen gebildet.

Fig. 6. Übersichtsbild für eine Anzahl von Transplantations-Versuchen: Eingesetzte Regenerate haben sich zu Köpfchen ausgebildet.

nach schon fest determiniert und nicht mehr umstimmbar.

Jüngere Regenerationsknospen ließen sich dagegen noch von ihrer Unterlage beeinflussen. Besonderes Interesse boten dabei die Schwanzknospen, die in die Augenregion eingepflanzt wurden (Fig. 6). Sie konnten sich nämlich in einigen Fällen zu Köpfen ausbilden, und zwar nicht nur zu regulären mit 2 Augen, sondern auch zu Monstrositäten, bei denen an jeder freien Stelle kopfartige Gebilde entstanden, wenn das Transplantat beim Einsetzen verletzt worden war (wie z. B. die Fig. 17 in der Arbeit von GEBHARDT zeigt).

Nach den bereits erwähnten Erfahrungen bei anderen Objekten werden diese Verhältnisse so erklärt werden müssen, daß die hochdifferenzierten Kopfpartien ein Organisationsfeld darstellen, in denen die noch nicht differenzierten Teile dem Einfluß des schon vorhandenen erliegen.

Daß diese Erklärung große Wahrscheinlichkeit besitzt, lehrten weitere Versuche meines Schülers Y. Li. Bei seinen Experimenten, die Polarität bei Strudelwürmern umzukehren, spaltete er einer Planarie durch einen schrägen Schnitt in der Art der Fig. 9 den Kopf zum Teil ab. Nach den Erfahrungen anderer Versuche hätte man an dem Regenerationskegel, der von diesem abgespalteten Kopf schräg nach hinten ging (9*b*), ein Hinterende erwarten sollen, während der nach vorn gerichtete Zipfel des hinteren Stückes einen Kopf zu liefern hätte. Das letztere trat auch wirklich ein; an Stelle des erwarteten Schwanzes wurde aber ein weiterer Kopf gebildet, so daß die Planarie nun insgesamt 3 Köpfe besaß (9*c*). Auch hier läßt sich nur die eine Erklärung finden, daß das undifferenzierte Gewebe unter dem Einfluß des alten sowie des neu entstehenden Kopfes selbst zum Vorderende wurde.

Mit diesen Beobachtungen gleichzusetzen ist dann endlich eine schon längere Zeit bekannte sog. Heteromorphose. Mit diesem Namen belegte J. LOEB alle Bildungen, die an Stelle des Erwarteten etwas anderes regenerierten; so die kopfartigen Gebilde, die dann entstehen können, wenn das Vorderteil unmittelbar hinter den Augen abgetrennt wird (Fig. 5). Auch hier handelt es sich um den Einfluß des Kopffeldes, das die regenerativen Prozesse in seinem Sinne gestaltet.

Wie bereits erwähnt, erlischt die Beeinflußbarkeit der Planarienregenerate nach ungefähr 3 Tagen. Sie sind dann soweit determiniert, daß ihre Entwicklung unbeirrt weitergeht, auch wenn man sie in andere Tiere einsetzt. Daß sie unter solchen Umständen selbst Organisatoren werden, die auf die Unterlage Einfluß ausüben, soll zum Schluß an einigen Beispielen gezeigt werden.

Setzt man eine ältere Kopfknospe in ein anderes Tier ein und entfernt nach der Einheilung den alten Kopf, wie dies in Fig. 6 durch die gestrichelte Linie angedeutet ist, so rückt das eingesetzte Stück allmählich nach vorn. Es zieht die vor oder seitlich von ihm liegenden Teile in sich ein, gerät damit an das Vorderende und übernimmt dann die Direktion des Ganzen. Durch Materialverschiebungen in den Kopfteil hinein nimmt das Vorderende bald an Größe zu, und nach kurzer Zeit kann man dem Tier in keiner Weise anmerken, daß es aus 2 Teilen zusammengesetzt ist.

Um die Aufgaben des eingesetzten Transplantates noch zu steigern, versuchte ich, ob solche Kopfknospen auch dann das Material sich unterordnen, wenn man sie mit Umkehrung der Polarität in ein anderes Tier einsetzt. Auch diese Versuche gelangen, wenn man wie in Fig. 7 und 8 nur kleine Teile an dem Transplantat stehen läßt (vergl. hierzu in Fig. 6 die mit 7*a* und 8*a* bezeichneten Teile).

Solange die eingesetzte Knospe kleine Dimensionen besitzt, ist sie den Bewegungen der Unterlage ausgeliefert, die sich stets von neuem anzuheften

und in dieser Lage zur Regeneration zu schreiten sucht. In der Fig. 8*e* ist dies auch gelungen, und ein neuer Kopf wurde gebildet. Trotzdem suchte hier und noch mehr in dem Versuch der Fig. 7*e* der eingesetzte kleine Kopf die Direktion sofort an sich zu reißen, als er sich genügend mit Material gesättigt hatte, um auch quantitativ der Unterlage die Wage zu halten (8*d* und 7*d*). Durch energische Kriechbewegungen wurden die alten Teile nach hinten umgeklappt, und bei 7*e* schon frühzeitig der Rest der Unterlage zu einem tütenartigen Gebilde zusammengedreht und nach und nach aufgesogen.

Fig. 7: Die mit verkehrter Polarität eingesetzte Kopfknospe (vergl. 7*a* in Fig. 6) wird mit einem schmalen Streifen der Unterlage herausgeschnitten (*b*). Sie wächst auf dessen Kosten (*c*, *d*) und beginnt ihn „umzuorganisieren" (*e*).

Bei dem Versuch der Fig. 8 gelang die Umstellung allerdings nicht sofort, da ein neuer Kopf regenerierte, der nun seinerseits die Direktion an sich zu reißen suchte. Erst nachdem die neu entstandenen Regenerate durch Schnitte, die in Fig. 8*e* angedeutet sind, entfernt worden waren, setzten Umlagerungen ein (8*f* und *g*), die sicher auch hier mit einer Aufsaugung geendet hätten, wenn das Tier nicht zu einem Präparat verarbeitet worden wäre.

Über die genauere Wirkungsweise der Zentren, deren Erfolge wir uns hier in kurzen Zügen angesehen haben, wissen wir leider noch nichts Näheres. Es ist vermutet worden, daß hier eine mikrochemische Beeinflussung eine Rolle spielt; eine Ausdrucksweise, die allerdings nur einen

Fig. 8. Versuch ähnlich wie in Fig. 7. Vergl. hierzu 8*a* in Fig. 6.

Namen an Stelle einer Erklärung gibt. Läge eine chemische Beeinflussung vor, so müßte es möglich sein, an Wundflächen dadurch bestimmte Gebilde zu erzielen, daß man dort die aus den den betreffenden „Organisatoren" gewonnenen Stoffe wirken läßt. Derartige Versuche habe ich bei Planarien und Hydren oft unternommen; ich versuchte beispielsweise, mit einem Brei, der aus einer großen Anzahl zerquetschter Vorderenden gewonnen war, an bestimmten Stellen Köpfe zu erzielen. Die Experimente haben bei den Planarien zu keinem Resultat geführt, und ich bin geneigt anzunehmen, daß nur die lebende noch mit Nerven ausgerüstete Substanz den Anreiz gibt, daß Kopfheteromorphosen in der Art der Fig. 5 und 9 entstehen. Bei Hydren ließen sich allerdings wenigstens Anzeichen einer chemischen Wirkung finden. In einer Kulturflüssigkeit, die 30—50 zerriebene Vorderenden enthielt, wurde die Ausbildung von Füßen verzögert, und umgekehrt verhinderten zerriebene Stielteile eine Zeitlang die Ausbildung von Köpfen. Da aber auch in den kleinsten Mittelstücken einer Hydra durch die Anwesenheit eines weit hineinreichenden Kopf- und Fußfeldes die Polarität gegeben ist, bleibt auch in einem Brei aus Vorder- oder Hinterenden immer ein kleines „Plus", das schließlich doch wieder die einzelnen Teile in ihrer bestimmten Lage entstehen läßt. Nur wenn man diese selbst in den kleinsten Teilen vorhandene Polarität ausschalten könnte, ließe sich ein einwandfreies Resultat erwarten. Versuche, diese Bedingungen zu realisieren, sind bereits unternommen worden; auf sie einzugehen muß aber einer weiteren Veröffentlichung vorbehalten bleiben (9).

An der Tatsache, daß bei generativen Prozessen Organisationszentren und -felder vorhanden sind,

Fig. 9: Der Kopf einer Planaria lugubris wird unmittelbar hinter den Augen schräg gespalten (*a*). Es bilden sich sowohl aus dem nach vorn gerichteten Regenerationszapfen ein Kopf (normal) wie auch aus dem nach hinten wachsenden Kegel („Heteromorphose"). (Nach Y. LI.)

ändert natürlich unsere vorläufige Unkenntnis ihrer genauen Wirkungsweise nichts. Es fragt sich nur zum Schluß noch, ob die Organisatoren bei der Regeneration denen der Ontogenese restlos gleichzusetzen sind. Ich glaube dies nicht, und möchte die Unterschiede an einem schon an anderer Stelle von mir gebrauchten Gleichnis erläutern (6).

Bei der Entwicklung tierischer Organismen aus dem Ei stellt sich das Ausgangsmaterial dar als ein Zellhaufen, der reichlich mit Nahrung versehen wurde und vollkommen darauf eingestellt ist, irgendeine Entwicklung einzugehen. Es ist demnach einer Schar jugendlicher kraftstrotzender Menschen zu vergleichen, die noch ohne bestimmte feste Ziele darauf warten, ihrem Tatendrang Luft zu schaffen. Taucht in einer solchen Schar ein Mann mit bestimmt gerichteten Ideen auf, so wird seiner Losung begeistert gefolgt, und durch Weitergabe der Losung wird bald auch der Letzte einer bestimmten Aufgabe eingeordnet sein. In dieser Weise ist das Auftreten eines „Organisators" im Amphibienei zu denken, wie ihn SPEMANN beschrieben hat.

Bei den regenerativen Prozessen an erwachsenen Organismen liegen die Verhältnisse anders

Dort war die Entwicklung schon abgeschlossen und alles ins Gleichgewicht gebracht. Einzelne Partien haben sich in bestimmter Richtung differenziert und zu ganz speziellen Funktionen angepaßt, für die sie allein noch geeignet sind.

Das noch vorhandene Reservematerial dient nur dazu, Abnutzungen zu ersetzen, und ist hierauf schon bis zu einem gewissen Grade vorbereitet. Wird in einem solchen System der Gleichgewichtszustand gestört und eine Wunde geschaffen, so erfährt nur die Region, die durch den Schnitt oder die Verletzung betroffen wird, eine Störung. Das eingeklemmte Reservematerial wird frei und beginnt sich auszuwirken, oft aber nur zur Wiederherstellung der vorherigen Verhältnisse. Ist dies geschehen, so hört die Entwicklung wieder auf, und nur bei stärkeren Eingriffen läßt sich eine Fernwirkung auf nicht unmittelbar betroffene Stellen erwarten.

Es ist offensichtlich, daß auf solch ausgebildetes System ein eingefügter „Organisator" ganz anders wirken muß als auf eine Anhäufung von nur jugendlichem Material. Er wirkt etwa in derselben Weise wie ein Prophet auf eine wohl eingerichtete Gesellschaftsordnung. Es wird ihm auch dort gelingen, tatendurstige jugendliche in seiner Richtung zu bestimmen; bis tief ins Innere wird sein Einfluß aber nur sehr allmählich wirken können, wenn überhaupt eine Wirkung eintritt. Viele der Jungen, die unter anderen Umständen vielleicht folgen würden, werden auch zögern und sich lieber als Ersatz und Nachfolger der Älteren verwenden lassen, da sie sich darauf schon irgendwie eingestellt haben. Wenn es gelingt, auch da organisatorisch zu wirken und vielleicht ganze Teile loszureißen, so werden bei der gegenseitigen Verkettung dann auch Ältere mit beteiligt sein und damit einen Einfluß gewinnen.

Auf diese Weise kann es, wenn die Bewegung stark genug geworden ist und genügend Massen in Fluß gekommen sind, schließlich zu einer Koloniebildung oder sonstigen Spaltung kommen; ja es kann sogar vielleicht die Gesamtheit der neuen Leitung folgen, was besonders dann geschehen wird, wenn die alte Organisation stark geschwächt war. Meist wird sich aber bald ein Gleichgewichtszustand ergeben, der nicht immer harmonisch zu sein braucht und nur durch die nach beiden Richtungen strebenden Kräfte bedingt sein kann.

Wir könnten, wenn wir die hier behandelten Versuche durchgingen, wohl für jedes Resultat ein der menschlichen Geschichte entnehmbares Vergleichsbild finden, das zwar wie alle Gleichnisse niemals ganz stimmen würde, aber doch die Verhältnisse im wesentlichen zu charakterisieren vermöchte. Wir müssen es uns jedoch versagen, im einzelnen zwischen organischen und politischen „Organisatoren" ausführlichere Vergleiche anzustellen.

Eine experimentelle Bearbeitung der Frage, ob ontogenetische Organisatoren mit regenerativen Materialien verbunden werden können, ist in Angriff genommen.

Literatur:

1) D. Barfuth, Zeitschr. f. wiss. Biol, Abt. D: Wilh. Roux' Arch. f. Entwicklungsmech. d. Organismen **104**. 1925.
2) H. Spemann, Über Organisatoren in der tierischen Entwicklung, Naturwissenschaften 1924, S. 1092.
2a) H. Spemann, Erzeugung tierischer Chimären, Arch. f. Entwickl.-Mech. **48**, 568. 1921.
3) W. Goetsch, Neue Beobachtungen und Versuche an Hydra III, Biol. Zentralbl. **40**, 457. 1920.
3a) W. Goetsch, Tierkonstruktionen. München 1925. S. 194.
4) W. Goetsch, Hydra und Alge in neuer Zellsymbiose, Naturwissenschaften 1922, S. 202.
5) Vgl. Fig. Naturwissenschaften 1922, S. 204.
6) W. Goetsch, Regeneration und Determination, Biol. Zentralbl. **45**, 641. 1925.
7) P. Weiss, Morphodynamik, Abh. f. theoret. Biol. 1926, H. 23.
8) H. Gebhardt, Über die Determination bei Planarien und Regeneraten, Zeitschr. f. wiss. Biol, Abt. D: Wilh. Roux' Arch. f. Entwicklungsmech. d. Organismen **107**, 684. 1926.
9) W. Goetsch, Untersuchungen über Polarität. Sitzungsber. d. Ges. f. Morphol. u. Physiol. München 1926.

Besprechungen.

PASCAL, PAUL, **Explosifs, Poudres, Gaz de Combat.** Paris: Librairie scientifique J. Hermann 1925. VIII, 296 S. und 118 Abbildungen. 16 × 35 cm. Preis geh. Fr. 35.—.

Das Werk ist eine Wiedergabe der Vorlesungen an der Faculté des Sciences de Lille. Es zerfällt in vier Teile. Im ersten wird die Theorie der Explosivstoffe besprochen, das spezifische Volumen, die Verbrennungswärme, die Höchsttemperatur, der Explosionsdruck und die Kinetik der Explosionen. Hieran schließen sich experimentelle Studien über die explosive Reaktion, bei denen die Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit in Gasgemischen und in festen Sprengstoffen nach der Methode von Mallard und Le Châtelier als auch die von Dautriche sowie die Druckmessung von Sarrau und Vieille, die Geschwindigkeit der Stoßwelle und diejenigen Faktoren berücksichtigt werden, die die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion beeinflussen. Es sind dies bei Gasen Druck und Temperatur, bei festen Explosivstoffen der physikalische Zustand, insbesondere die Dichte. Die Verbrennungsgeschwindigkeit der Treibmittel wird nach den Untersuchungen von Vieille besprochen. Mit der Verwendung der Pulver und Sprengstoffe endet das erste Kapitel. Die Darstellung schließt sich ganz den klassischen Veröffentlichungen von Sarrau und Vieille an; auf die neueren Arbeiten, selbst die französischen, ist weniger Rücksicht genommen.

Der zweite Teil gibt mit vielen interessanten Tatsachen eine kurzgefaßte Darstellung des Standes der heutigen Fabrikation von Nitroglycerin, Nitrocellulose und Nitrokörpern. Bei den letzteren ist nur auf die Herstellung der Nitroverbindungen des Toluols, Xylols, Naphthalins und der Phenole Rücksicht genommen, während die übrigen, weniger benutzten Nitrokörper nicht erwähnt werden. Im Anschluß daran werden die

Sprengstoffe mit flüssiger Luft und Panclastite sowie die Herstellung des Stickstoffperoxyds besprochen.

Der dritte Teil befaßt sich mit den Sprengstoffgemischen und bringt die Schwarzpulverfabrikation, die der Sicherheitssprengstoffe und die der militärisch wichtigen Nitrokörpergemische, wie Melinite paraffinée, Melinite crésylite usw. Nach Besprechung der Chlorat-Sprengstoffe und der Dynamitarten wird die Herstellung des Pulvers B, des Cordits und des Balistits kurz erörtert. Die Initialzündmittel, Knallquecksilber und Bleiacid, beschließen diesen Teil.

Im vierten Teil wird ein kurzer treffender Überblick über die Kampfgase mit ihrer Herstellung und Verwendung gebracht. Ausgehend vom Chlor, Phosgen, Chlorameisensäureester werden die Reizstoffe, Bromaceton, Chlorpikrin usw., darauf folgend das Yperite und schließlich die Arsenderivate besprochen.

Das Buch ist denen, die einen Überblick über das in Frage kommende Gebiet gewinnen wollen, bestens empfohlen, für ein Spezialstudium kann es jedoch die Sonderwerke nicht ersetzen. O. Poppenberg, Berlin.

BEYERSDORFER, PAUL, **Staubexplosionen.** Dresden u. Leipzig: Theodor Steinkopf 1925. VIII, 125 S. u. 14 Abb. 15 × 23 cm. Preis geh. RM 5.50, geb. RM 7.—.

Zum ersten Male ist das wichtige Gebiet der Staubexplosion in einem Buche zusammengefaßt worden, das sich an die Betriebsleiter in stauberzeugenden Industrien, an die Beamten der Gewerbeaufsichtsbehörden, Berufsgenossenschaften, Feuerversicherungen und Berufsfeuerwehren wendet. Es ist auch für ein weiteres Publikum interessant, da es eine sorgsame Zusammenstellung der weitverzweigten Literatur und ein Bild der Wichtigkeit aber auch der Gefährlichkeit dieses Gebietes gibt. Es ist in der Absicht geschrieben, zu weiteren praktischen und wissenschaftlichen Forschungen anzuregen, um durch Vermeidung von Explosionen Menschenleben und wirtschaftliche Anlagen zu schützen.

Nachdem auf die Häufigkeit und Mannigfaltigkeit der Staubexplosion hingewiesen ist, wird der Begriff Staub unter Berücksichtigung der neuesten physikalischen Forschungen geklärt, um dann die Explosion und die Gefährlichkeit des Staubes unter Anführung der einschlägigen Literatur zu behandeln. Nach Erörterung der Entzündungstemperatur, von Staubluftgemischen, ihren Explosionsgrenzen werden die Untersuchungsergebnisse der verschiedenen Forscher angeführt. Interessante Probleme über die Auslösungsmöglichkeit von Staubexplosionen durch Wärme, statische Elektrizität, Riemenelektrizität und Staubelektrizität werden eingehend beschrieben, worauf dann die Wirkung von Staubexplosionen und Kohlenstaubexplosionen in Gruben eingehend behandelt wird. Mit der Aufgabe der Verhütung von Staubexplosionen und Weisung für die Erziehung des Personals schließt das sicherlich für alle Interessenten empfehlenswerte Buch, durch das eine dankenswerte Aufgabe gelöst ist.

O. Poppenberg, Berlin.

HOTTENROTH, V., **Die Kunstseide.** Chemie und Technik der Gegenwart, 6 Bd., herausgegeben von W. ROTH. Leipzig: S. Hirzel 1926. XII, 492 S., 97 Abb. und 3 Taf. 15 × 23 cm. Preis geh. RM 26.—, geb. RM 28.—.

Von 9000 t im Jahre 1913 ist die Weltproduktion an Kunstseide bis 1925 auf mehr als das 7fache gestiegen. Diese Entwicklung ist nahezu ausschließlich das Werk wirtschaftlicher Kräfte, kaum technischen Fortschrittes. In der wissenschaftlichen Erkenntnis der Probleme dieser Industrie, deren Wesen physikalischer — oder, wenn man will, kolloidchemischer — Natur ist, steht man kaum am Anfang. Diesem Zustande des Themas entspricht die Darstellung in dem vorliegenden Buche.

Im allgemeinen Teil werden nach einer kurzen Angabe der Rohstoffe — leider wird über die Gewinnung des Spezialzellstoffes für Kunstseide keinerlei Mitteilung gemacht — der Spinnprozeß und die Fertigstellung der Kunstseide besprochen. Hier findet, wer sich über den Gegenstand orientieren will, vorwiegend die Apparatur beschrieben. Der spezielle Teil bringt die Herstellungsverfahren der einzelnen Kunstseiden. Hier sind auch Hinweise auf Wege, die nicht zum Ziele geführt haben, enthalten; dies ist im Hinblick auf die allzu üppige, aber nicht entsprechend ertragreiche Erfindungsfähigkeit nützlich (der Abschnitt über nie fabrizierte „Kunstseiden aus Nichtcellulosestoff" dürfte wohl durch einige Worte ergänzt werden). Auch im speziellen Abschnitt sind die Fortschritte der Maschinentechnik im allgemeinen ausreichend berücksichtigt. Die Darstellung nach chemischer Seite entspricht dagegen nicht der Entwicklung der letzten Jahre. Immer wieder wird von dem undefinierten „Cellulosemolekül" gesprochen und mancherlei, was erst der Klärung bedarf, allzu selbstverständlich erörtert. Die physikalisch-chemischen Fragezeichen sind an keiner Stelle gesetzt.

Dem in der Praxis stehenden Verfasser sind diese Ausstellungen nicht anzurechnen, sondern sie entspringen der skizzierten Entwicklung dieses Spezialgebietes, deren typisch kolloidchemischen Schwierigkeiten lange Zeit allein mittels Empirie und Geheimhaltung bekämpft, aber nicht gemeistert wurden. Der Chemiker älterer Richtung mag durch die Lektüre befriedigt werden, der modern Geschulte wird die Lücken fühlen. Wo sie liegen und welch außerordentliche Schwierigkeiten sich ihrer Ausfüllung heute noch entgegenstellen, erfährt er leider an keiner Stelle.

R. O. Herzog, Berlin.

EVANS, ULICK R., **Die Korrosion der Metalle.** Deutsche Bearbeitung von E. Honegger. Zürich-Leipzig-Berlin: Orell Füssli 1926. 269 S. Preis geh. RM 14.40, geb. RM 16.80.

Das Buch von U. R. Evans ist ein Meisterwerk. Das Gesamtgebiet der Korrosion der Metalle wird einer ganz vorwiegend prinzipiellen Erörterung unterzogen. Der Verfasser, der es so beherrscht, wie vielleicht kein anderer, versteht in jeder Einzelfrage das Allgemeine und Prinzipielle so hervorzuheben, daß die Darstellung überall im höchsten Grade anregend und zugleich belehrend ist. Während man sonst die Korrosion als eine zwar wichtige, aber etwas langweilige Angelegenheit zu betrachten gewohnt ist, liest man dieses Buch von Seite zu Seite mit spannendem Interesse. Bei der Darstellung werden auch die theoretischen Grenzgebiete der physikalischen Chemie und der Metallkunde in gleich gediegener Weise besprochen.

Der Verfasser ist als ein energischer Vertreter der elektro-chemischen Theorie der Korrosion bekannt, und im Zusammenhang damit mag die Darstellung zuweilen etwas subjektiv sein. Der Gesamtstoff ist vom Verfasser jedoch so erschöpfend durchdacht und er versteht ihn so beherrschend zu meistern, daß man dieses subjektive Element nirgends als unberechtigt empfindet. Mehr und angenehmer als in diesem Buch kann man über das Gesamtgebiet der Korrosion nirgends lernen.

Auch die Übersetzung und die Anmerkungen des Übersetzers verraten eine gute Beherrschung des Gebietes, so daß der Text seine unmittelbare Frische durch die Übersetzung nicht verloren hat. Öfters spürt man in der Sprache Anklänge an das englische Original.

G. Masing, Berlin

Mitteilungen aus verschiedenen Gebieten.

Die Apfelsäure als Stufe des Aufbaues der Kohlenhydrate. Durch die neuen Untersuchungen NEUBERGS und vieler anderer Chemiker über den stufenweisen Abbau der Kohlenhydrate bei den Gärungsprozessen ist auch die alte Beobachtung der Sauerstoffabscheidung bei Abwesenheit von Kohlensäure aus dickblättrigen Gewächsen zu neuer Bedeutung gekommen. Geschieht der Abbau der Zucker in verschiedenen deutlich unterscheidbaren Stufen, z. B. Glycerin oder Brenztraubensäure, die man zum Teil durch „Abfangvorrichtungen" festlegen kann, so wird auch — das leuchtet nun ein, obgleich es eigentlich von jeher chemisch selbstverständlich war — der *Aufbau stufenweise* erfolgen, obgleich die jeweils zu beschreitenden Stufen nicht gerade dieselben zu sein brauchen. Die alte pflanzenphysiologische Grundgleichung

Kohlensäure + Wasser → Stärkemehl

hatte doch eigentlich vom Standpunkte des Chemikers von jeher nur einen provisorischen oder wenigstens den Charakter einer Generalbilanz oder einer Pauschalsumme und wurde nur von den treuen Anhängern des auf diesem Gebiete bahnbrechenden JULIUS SACHS festgehalten, obgleich schon bald eine Bresche in diese Festung gelegt war dadurch, daß man sich genötigt sah, an Stelle des Stärkemehls das kleinere Molekül des Traubenzuckers, der Glucose, zu setzen. Der Einbruch von LIEBIG in dies pflanzenphysiologische Heiligtum verübt, dadurch, daß er die Kohlensäure sich in Pflanzensäuren, zunächst die sauerstoffreicheren, Ameisensäure, Oxalsäure, und dann stufenweise in die dem Zucker in ihrem Gehalte an Sauerstoff näherstehenden reduzieren ließ, wurde von seiten der Pflanzenphysiologie mit Erfolg zurückgeschlagen. Der Angriff LIEBIGS entbehrte denn auch einer jeglichen experimentellen Stütze und beruhte lediglich auf theoretischen Erwägungen, die uns heute als wenig tiefgründig erscheinen. Nur vom Sauerstoffgehalte war die Rede, die nähere chemische Struktur kam nicht in Frage und konnte bei dem damaligen Stande der Wissenschaft nicht in Frage kommen.

Es geschah denn auch nicht um LIEBIGS willen — gegen diesen Verdacht habe ich am wenigsten Grund, mich zu verteidigen —, sondern auf Grund eines ganz bestimmten und mir selbst unerwarteten experimentellen Ergebnisses, daß ich — keineswegs die Pflanzensäuren im allgemeinen — sondern die besondere Säure der dickblättrigen Gewächse, der sog. Succulenten, und diese gerade im Gegensatze zu anderen Säuren, ganz besonders der weit verbreiteten Oxalsäure, die bei LIEBIG gleichfalls als Stufe auf der Treppe zum Zucker erscheint, als der Reduktion zu Zucker (innerhalb der grünen Zelle und unter den Bedingungen des Assimilationsprozesses) fähig erkannte. Die Entdeckung geschah mittels der eudiometrischen Methode in dem in Gemeinschaft mit VON WOLKOFF konstruierten Apparate[1]), mit dem zuvor zahlreiche Pflanzenatmungsversuche erfolgreich durchgeführt worden waren und der aus diesem Grunde mir auch heute noch vor allen anderen Atmungsapparaten für derartige Versuche empfehlenswert erscheint, weil man mit Hilfe desselben die Atmungsgröße auf elegante Weise an der Menge des verschwundenen Sauerstoffs und nicht des erzeugten Kohlenstoffdioxyds mißt und der erstere wenigstens der bessere energetische Maßstab für die Intensität der zu beobachtenden Erscheinung ist, obschon natürlich erst die Beobachtung beider eine vollständige Einsicht in die Natur des betreffenden chemischen Umsatzes gewährt.

Die Tatsache, um die es sich handelt, war, daß im geschlossenen, durch Kalilauge entkohlensäuerten Raume alle Pflanzen und Pflanzenteile das Volum der eingeschlossenen Luft vermindern, und zwar an Sauerstoff vermindern — mit Ausnahme der grünen Pflanzenteile der Succulenten (Crassulaceen, Cacteen) im Sonnenlichte, und daß diese Pflanzenteile zu gleicher Zeit die in ihnen gespeicherte Säure verlieren und dafür Kohlenhydrate erzeugen. Diese Säure, genauer Isoäpfelsäure genannt, weil sie sich von der gewöhnlichen Äpfelsäure durch mehrere Eigenschaften unterschied, aber später durch FRANZEN und OSTERTAG[1]) als mit jener identisch gefunden, wird durch die nächtliche Atmung wieder ergänzt, und der Vorgang hat für die dickblättrigen Gewächse den handgreiflichen biologischen Vorteil, daß diese, auf trockenen Standort eingestellt und deshalb durch kleine Oberfläche und geringe Durchlässigkeit der Verdunstung nach Kräften geschützt, auch die für Wachstum nötige Kohlensäure nur schwierig aufnehmen, daher ihnen dann ihr Atmungsprodukt für neue Assimilation (oder besser Reduktion) gespart wird. Zugleich aber läßt dieser Notbehelf einen Blick in das Wesen dieser letzteren Erscheinung für die Gesamtwelt der grünen Pflanze tun, und dies hervorzuheben ist der Zweck dieser nochmaligen Mitteilung.

Diese erscheint aber auch deshalb notwendig, weil die Tatsache, um die es sich handelt, nicht sicher in den Schatz der Wissenschaft übergegangen, genau gesagt, seitdem aus demselben wieder verlorengegangen ist, trotz mehrfacher wissenschaftlicher Bestätigung von namhafter Seite, unter welchen vor allem zu nennen ist G. KRAUS[2]), O. WARBURG[3]) und der Franzose MANGIN[4]), welcher sogar der Nicht-Succulenten Evomymus dreiprozentige Äpfelsäure einspritzte und danach eine bedeutende Steigerung der Sauerstoffausscheidung beobachtete. Es gelang nämlich einem der Schüler von JULIUS SACHS der auch von ihm bis zu einem gewissen Grade anerkannten Sache eine andere Wendung zu geben, infolge deren die klassische Auffassung des Assimilationsprozesses:

Kohlensäure + Wasser → Stärkemehl

in unveränderter Form aufrecht zu erhalten möglich erschien. Dies geschah durch einige Beobachtungen über Entstehungs- und Zerstörungsbedingungen der Pflanzensäure in einer Arbeit[5]), die auch sonst des beachtenswerten einiges enthält, von dem Holländer H. DE VRIES, der sich später zu einer Autorität auf dem Gebiete der Botanik und Physiologie auswachsen sollte.

Zwei Ergebnisse sind die Frucht dieser Arbeit, die hier in Betracht kommen, und die von dem Autor verwendet wurden, meine Schlußfolgerungen in Zweifel zu ziehen: Erstens der Nachweis, daß die in den Succulenten bei nächtlicher Weile sich bildende *Säure auch im Dunkeln langsam wieder schwindet*. Zweitens, daß die *Pflanzensäuren* auch außerhalb der grünen Organe in verdünnter wässeriger Lösung *durch das*

[1]) Abgebildet in meinem Lehrbuch der Agrikulturchemie, I. 7. Vorl.

[1]) Chemische Berichte **55**, 2925.
[2]) Abh. naturf. Gesellsch. Halle, 16.
[3]) Untersuch. a. d. bot. Inst. Tübingen, II, 53.
[4]) Cpt. rend. des séances de la soc. de biol. **109**, 716.
[5]) Botan. Ztg. **42**, 337.

Sonnenlicht Zersetzung erleiden und daß hierbei Kohlensäure entsteht. Mithin war das Verschwinden der Säure gar kein endothermischer Prozeß, bei dem das Licht als Hubkraft dient, sondern eine Oxydation, wie sie überall erfolgen kann, und die von mir beobachtete Tatsache gar keine Neuigkeit, sondern nur eine launige Kombination von dieser Lieferung des Rohmaterials für die Assimilation mit der Assimilation selber, die durch diese gelegentliche Quelle der Kohlensäure in der chlorophyllhaltigen Zelle selber bedeutend gefördert wurde. Damit war die Gefahr einer Neuerung durch eine elegante Gruppierung der nicht mehr abzuleugnenden Tatsachen abgewendet. Die Sachsche Schule war befriedigt, und so stand es denn zu lesen in den klassischen Lehrbüchern von den achtziger Jahren an bis auf den heutigen Tag, und ich ließ es dabei bewenden, nur in den jeweiligen Neuauflagen meiner Agrikulturchemie (I, Vorl. 4) in einer großen Fußnote meine Proteste dagegen erneuernd.

Nun ist aber durch die neuen, mit ungeheurem experimentellem Aufwand unternommenen Arbeiten von Harden und Young, Meyerhof, Neuberg und deren Mitarbeiter über den Abbau der Kohlenhydrate bei der Gärung und ähnlichen Erscheinungen während der Muskelarbeit, durch welche der Abbau in einer ganzen Reihe von chemisch wohl unterscheidbaren Stufen zerfällt, die ganze Angelegenheit wieder in den Brennpunkt wissenschaftlichen Interesses gelangt, indem nun auch für den Aufbau ähnliche Zwischenstufen wahrscheinlich werden, und da der Urheber jener dahingehörigen Anschauung zufällig noch am Leben ist, so erscheint es ihm als Pflicht, noch einmal seine Stimme zu erheben und ganz kurz die Gründe darzulegen, die ihn veranlaßt haben, sich nicht mit der Deutung der einst so mächtigen und jeden Widerstand niederschlagenden Sachsschen Schule einverstanden erklären zu können.

Meine These galt nicht den *Pflanzensäuren* als Gattung, wie einst die Liebigsche, der sie allesamt als Übergangsstufen zu den Kohlenhydraten betrachtete, sondern einer Species, einem chemischen Individuum, der Apfelsäure allein und geradezu im Gegensatz zur Oxalsäure, die ja in meinen Versuchen ein ausgesprochen negatives Resultat gab. Die von de Vries nachgewiesene Leichtzersetzbarkeit im Lichte gilt dagegen gerade für die letztere im ausgezeichneten Maße. Citronen-, Wein- und Apfelsäure zersetzen sich 5—7mal langsamer und gerade die letztere am langsamsten. Wenn man also aus solchen Versuchen leichthin den Schluß macht, daß *Pflanzensäuren sich auch so im Lichte leicht zersetzen* und diesen Satz auf das Verschwinden der Säure in den grünen Teilen der Succulenten anwendet, so handelt man dialektisch gewandt, schlägt aber der gesunden Logik ein Schnippchen.

Und dann, wenn man das Licht nicht in Anspruch nimmt, wenn man den Säureschwund, wie er in der Succulenten tatsächlich auch im Dunkeln, zumal bei hoher Temperatur, erfolgt, dann ist dieser Schwund *in der fernsten Ferne nicht ausreichend, um die wirkliche Erscheinung zu erklären.* Auch dieser Punkt, über den ich mich jüngst in den Jahrb. f. wiss. Botanik ausgelassen und zahlenmäßig erörtert habe[1]), macht die bisher beliebte Deutung meines Erachtens unmöglich. Natürlich habe ich aber nichts dagegen einzuwenden, daß aus der Apfelsäure in der grünen Zelle auch zunächst Kohlensäure abgespalten wird, aber ich protestiere dagegen, daß dieser Vorgang irgendwie ausreichen sollte, die ganze Erscheinung zu erklären. Vielleicht daß nach Abspaltung derselben Milchsäure übrig bleibt, die eine sehr annehmbare Zwischenstufe wäre, da sie 3mal Formaldehyd ist, das ja schon von Baeyer als erste Stufe des Assimilationsprozesses in Aussicht genommen war. 0,3proz. Milchsäure wird von der leicht beschaffbaren Succulente *Sedum* sehr wohl ertragen, wie ich gefunden habe, während Mangin seine Injektionsversuche an Nicht-Succulenten mit 3proz. Lösungen gemacht hat.

Auch der Rhabarber wäre für Erörterung der Frage des Aufbaues der Kohlenhydrate mit Erfolg heranzuziehen, denn diese Pflanze erzeugt Säuren im Lichte, die nach der Wurzel abwandern, vermutlich zur Erzeugung von aromatischen Substanzen, deren Besitz die Pflanze offiziell gemacht hat. Es müßte zunächst festgestellt werden, um welche Säuren es sich hierbei handelt. Adolf Mayer.

Aus der Insulinliteratur. *1. Krystallinisches Insulin.* In früheren Arbeiten, über die bereits berichtet wurde (Naturwissenschaften 1926, H. 14, S. 300), konnten Abel und Geiling zum ersten Male eine für das Insulin offenbar charakteristische chemische Eigenschaft angeben, nämlich seinen Gehalt an leicht abspaltbarem Schwefel. Sie stellten sich durch wiederholtes Fällen mit Pyridin und Auflösen in verdünnter Essigsäure Präparate her, bei denen ca. 40% des Gesamtschwefels schon durch Kochen mit verdünnter Sodalösung in Freiheit gesetzt wird. Die physiologische Wirksamkeit dieser Präparate ging ihrem Gehalt an leicht abspaltbarem Schwefel völlig parallel.

Weitere Fortsetzung der Pyridinfällung und Entfernung inaktiver Verunreinigungen durch Bruzinacetat führt Abel schließlich zu Produkten, die mit Pyridin bereits in fein krystallinischer Form ausfielen. (Proc. of the nat. acad. of sciences [U. S. A.] **12**, 132. 1926). Eine bessere Krystallisation erhält man, wenn man die essigsaure Insulinlösung vorsichtig bis zur gerade beginnenden Trübung mit $^n/_{15}$-Dinatriumphosphat versetzt und über Nacht stehen läßt. Man gewinnt dann reichlich große und stark lichtbrechende Krystalle, die dem hexagonalen System angehören und einen scharfen und konstanten Schmelzpunkt bei 233° besitzen, nachdem sie bei 215° sich zu bräunen begonnen haben. Auch dieses krystallinische Insulin zeigt noch positive Eiweißreaktionen. Wir haben es also offenbar mit einem krystallinischen Eiweißkörper zu tun. $^1/_{100}$—$^1/_{125}$ mg dieses krystallinischen Insulins entspricht ungefähr der jetzt gebrauchten klinischen Einheit. Da die reinsten im Handel befindlichen Insulinpräparate pro Einheit mindestens 0,1 mg Trockensubstanz aufweisen, so enthält das handelsübliche Insulin höchstens 10% reine Substanz und 90% Verunreinigungen, die allerdings für seine klinische Wirkung bedeutungslos, beim praktischen Gebrauch sogar in mancher Hinsicht ganz vorteilhaft sind. Dagegen wird es notwendig sein, einen großen Teil der Arbeiten, die sich mit den physiologischen Wirkungen des Insulins beschäftigen, mit reinen Insulinlösungen zu wiederholen, um sicher zu sein, daß die früher beobachteten Erscheinungen wirklich für Insulin spezifisch sind.

2. Das Schicksal pankreasloser Hunde, die mit Insulin am Leben gehalten wurden. Macleod und seinen Mitarbeitern (Americ. journ. of physiol. **76**, 210. 1926) ist es geglückt, bei vorsichtiger, möglichst fettarmer Diät Hunde nach vollständiger Entfernung des Pankreas über 2 Jahre am Leben zu halten, nur durch täglich 2 malige Injektion von je 16 Einheiten Insulin. Ein weibliches Tier machte hierbei sogar eine

[1]) Jahrb. f. wiss. Botanik **65**, 636.

normale Gravidität durch. Diese Versuche zeigen wieder in überzeugender Weise, daß von außen zugeführtes Insulin imstande ist, die innere Sekretion des Pankreas restlos zu ersetzen. Es kann aber nicht dem Organismus die verlorene Fähigkeit zur Zuckerverwertung wieder neu schaffen. Sobald in den obigen Versuchen den pankreaslosen Hunden das Insulin entzogen wurde, traten sofort wieder schwere Krankheitserscheinungen auf.

3. Das Schicksal des unter der Einwirkung des Insulins verschwundenen Zuckers. Im Vordergrunde der Insulinwirkung steht bekanntlich die häufig von Krämpfen begleitete Blutzuckersenkung, die es bei nüchternen Tieren hervorruft. Die Frage, was aus dem verschwundenen Zucker wird, konnte bisher noch nicht sicher beantwortet werden. Zusammen mit zwei anderen Mitarbeitern hat Best, einer der beiden Entdecker des Insulins, nunmehr auch dieses Problem im Londoner medizinischen Nationalinstitut seiner Lösung wesentlich näher gebracht (Proc. of the roy. soc. of London, Ser. B, **700**, S. 32. 1926). Sie benutzten hierbei eine von Burn und Dale angegebene Methode, wobei die Muskulatur enthaupteter Katzen durch künstliche Durchblutung überlebend gehalten wird, während alle Eingeweide, mitunter die Leber ausgenommen, entfernt werden. Auf diese Weise bleibt ein großer Teil der sich in der Muskulatur abspielenden Stoffwechselvorgänge erhalten, besonders wenn man durch regelmäßige, künstliche Zuckerzufuhr für eine normale Höhe des Blutzuckers sorgt. Läßt man gleichzeitig mit dem Traubenzucker Insulin nachströmen, so tritt Verminderung des Blutzuckers ein, während sich der Glykogengehalt der Muskulatur erhöht. Die Glykogenzunahme der Muskeln, die sich durch vergleichende Untersuchungen der rechten und linken Extremitäten vor und nach der Insulinzufuhr erkennen ließ, deckt aber noch nicht die Hälfte des unter der Insulinwirkung aus dem Gefäßsystem verschwundenen Zuckers. Es wurde daher in neuen Versuchen, an denen sich auch Dale beteiligte, auch noch der Gaswechsel bestimmt, der eine Erhöhung des Sauerstoffverbrauchs nach Insulin ergab. Jetzt geht die Rechnung innerhalb der methodischen Möglichkeiten glatt auf. Nur muß berücksichtigt werden, daß während der Versuche von der Leber, die bei dieser Anordnung im Tier belassen wurde, dauernd etwas Zucker ans Blut abgegeben wird.

Das Insulin wirkt also in doppelter Weise auf den Blutzucker. Einmal stapelt es ihn als Glykogen in der Muskulatur, gleichzeitig führt es ihn aber auch einer gesteigerten Verbrennung zu. Da mit der Herabsetzung des Blutzuckers stets eine Verminderung der anorganischen Phosphorsäure des Blutes einhergeht, die auch in den beschriebenen Versuchen wieder bestätigt wurde, so ist für die Insulinwirkung eine Mitbeteiligung der Phosphorsäure anzunehmen. Eine Vermehrung des Embdenschen Lactacidogens ließ sich in der Muskulatur allerdings nicht nachweisen, auch nicht, wenn man durch vermehrten Nachschub den Phosphatspiegel des Blutes in gleicher Weise hochhält, wie seinen Zuckergehalt, worüber in einer ergänzenden Mitteilung berichtet wird.

Wie dem auch sei, die Befunde liefern jedenfalls zum ersten Male einen klaren Einblick in das Wesen der Insulinwirkung, der um so interessanter ist, als wir aus den bekannten Untersuchungen von Meyerhof wissen, daß gerade in der Muskulatur Verbrennung der Milchsäure mit ihrem Aufbau zu Glykogen eng verbunden ist. Diese beiden gekoppelten Reaktionen werden demnach durch das Pankreashormon gefördert.

Unabhängig von den englischen Autoren sind etwa zu gleicher Zeit von Bissinger und Lesser (Biochem. Zeitschr. **168**, 398. 1926) dieselben Befunde an hungernden Mäusen erhoben worden. Auch nach ihrer Ansicht beschleunigt das Insulin den „Meyerhof-Prozeß", d. h. die mit Traubenzuckeroxydation gekoppelte Glykogensynthese.

Über den feineren Mechanismus der sich hierbei abspielenden Vorgänge werden uns die auf diesem Gebiete tätigen Forscher wohl bald noch weitere Aufklärungen verschaffen (Aus den Ber. über die ges. Physiol.). Fritz Laquer.

Über das Leuchten von festem Stickstoff. Mit dem Problem der Kathodoluminiscenz des festen Stickstoffs beschäftigt sich eine Note von Prof. Mc. Lennan, Toronto, die in der „Nature" **116**, 408. 1926 erschienen ist. Mc. Lennan benutzt für seine Versuche neuerdings ein Rohr, das von Coolidge konstruiert ist. Die mit 125 000 Volt beschleunigten Elektronen durchdringen eine dünne Nickelfolie und treten dann in einen Vakuumraum ein, der als Thermosflasche ausgebildet ist und an dessen mit flüssigem Wasserstoff gekühlten Wänden fester Stickstoff niedergeschlagen wird. Das durch ein Fluoritfenster austretende Licht wird mit verschiedenen Spektrographen analysiert. Von den vier charakteristischen Banden, die im sichtbaren Spektralbereich liegen und die Vegard mit N_1, N_2, N_3 und N_4 bezeichnet, kann Mc. Lennan die Bande N_3 (diffuses Band mit Maximis bei $\lambda = 6565$ und 6377 ÅE.) nicht finden. Dagegen bestätigt er, daß N_4 eine relativ scharfe Linie bei $\lambda = 5945$ ist. Die Bande N_1, die von Vegard mit der Nordlichtlinie identifiziert wird, zeigt sich bei diesen Versuchen wieder als ein breites verwaschenes Band mit Intensitätsmaximis bei $\lambda = 5554$, 5617 und 5658 (die Wellenlänge der Nordlichtlinie ist $\lambda = 5577{,}35$). Das Band N_2 löst sich bei diesen Aufnahmen mit großer Dispersion des Spektrographen in ein System von acht Einzelbanden auf, deren Wellenlängen zwischen 5204.4 und 5240 liegen. Außerdem beobachtet McLennan eine Reihe von diffusen Banden zwischen λ 4500 und 2460. Diese Banden sind teils identisch mit den von Vegard letzthin angegebenen (siehe dies. Zeitschr. **14**, 888, 1926), teils gehören sie zu dem zweiten positiven Bandenspektrum des N_2-Moleküls. Im Nachleuchten, also nach Abstellen des Elektronenbombardements, beobachtet McLennan nur N_2 und N_4, und zwar einige Minuten lang, während N_1 sofort verschwunden ist. Zwischen N_1 einerseits und N_2 und N_4 andererseits zeigt sich auch insofern ein Unterschied, als N_1 nur dann stark in der Emission vorhanden ist, wenn frische Oberflächen von festem Stickstoff bombardiert werden. Nach einiger Zeit nimmt die Intensität von N_1 stark ab, während N_2 und N_4 in ihrer Stärke unbeeinflußt bleiben. McLennan schließt daraus, daß es zwei Formen A und B des festen Stickstoffs geben müsse, von denen A, charakterisiert durch das Auftreten von N_1 im Spektrum, die Form ist, in der sich Stickstoff an den Wandungen niederschlägt, während B, charakterisiert durch N_2 und N_4, erst durch das Elektronenbombardement entsteht und die Eigenschaft hat, zu phosphoreszieren.

W. Grotrian.

Herausgeber und verantwortlicher Schriftleiter: Dr.-Ing. e. h. DR. ARNOLD BERLINER, Berlin W 9.
Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.